

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RICALENS, François  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Rhodia Services  
40, rue de la Haie-Coq  
F-93306 Aubervilliers Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 03 avril 2001 (03.04.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/01865	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 2000 (30.06.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input type="checkbox"/> le mandataire <input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse RHODIA CHIMIE 25, Quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input type="checkbox"/> le nom	<input checked="" type="checkbox"/> l'adresse <input type="checkbox"/> la nationalité <input type="checkbox"/> le domicile
Nom et adresse RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	
3. Observations complémentaires, le cas échéant:		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Jocelyne Rey-Millet no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RICAENS, François  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Rhodia Services  
40, rue de la Haie-Coq  
F-93306 Aubervilliers Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 mars 2001 (22.03.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/01865	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 2000 (30.06.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur	<input checked="" type="checkbox"/> le mandataire
<input type="checkbox"/> le représentant commun		
Nom et adresse RICAENS, François Direction de la Propriété Industrielle 25, Quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) no de téléphone 01.47.68.05.42 no de télécopieur 01.47.68.16.56 no de téléimprimeur	Domicile (nom de l'Etat)
2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:		
<input type="checkbox"/> la personne	<input type="checkbox"/> le nom	<input type="checkbox"/> l'adresse
<input type="checkbox"/> la nationalité	<input type="checkbox"/> le domicile	
Nom et adresse RICAENS, François Direction de la Propriété Industrielle Rhodia Services 40, rue de la Haie-Coq F-93306 Aubervilliers Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) no de téléphone 01.53.56.54.17 no de télécopieur 01.53.56.54.10 no de téléimprimeur	Domicile (nom de l'Etat)
3. Observations complémentaires, le cas échéant: L'adresse du mandataire sur la demande a été considérée comme un changement sous la règle 92bis. En cas de désaccord en informer le Bureau international immédiatement.		
4. Une copie de cette notification a été envoyée:		
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:	

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Jocelyne Rey-Millet no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 mars 2001 (22.03.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/01865	Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079
Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 2000 (30.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 01 juillet 1999 (01.07.99)
Déposant PERICHON, Jacques etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

25 janvier 2001 (25.01.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Jocelyne Rey-Millet no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---



# PATENT COOPERATION TREATY

[stamp]

From the  
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:

RICALES, Francois  
RHODIA SERVICES  
Direction de la Propriété  
40, rue de la Haie-Coq  
93306 Aubervilliers Cedex  
FRANCE

## PCT

### NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of mailing (day/month/year)  
17.07.2001

Applicant's or agent's file reference  
R99079

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.  
PCT/FR00/01865

International filing date (day/month/year)  
30/06/2000

Priority date (day/month/year)  
01/07/1999

Applicant  
RHODIA CHIMIE et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office  
D-80298 Munich  
Tel. + 49-89 2399-0, Tx: 523656 epmu d  
Fax: + 49-89 2399-4465

Authorized officer:

Myers, J

Tel. +49 89 2399-8111







# PATENT COOPERATION TREATY



## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or Agent's file reference R99079	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01865	International filing date (day/month/year) 30/06/2000	Priority date (day/month/year) 01/07/1999
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C25B3/12		
Applicant RHODIA CHIMIE et al.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 5 sheets including this title page.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Instruction 607 of Administrative Instructions of the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of            sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement according to Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>

Date of submission of the demand 25/01/2001	Date of completion of this report 17.07.2001
<b>Name and mailing address of the IPEA/</b>   European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399-4465	<b>Authorized officer:</b>  Brisson, O  Telephone No. +49 89 2399 8449  



INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FR00/01865

I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of the following elements *(the replacement sheets received by the receiving office in response to an invitation according to Article 14 are considered in the present report as "originally filed" and are not annexed to the report as they contain no amendments (Rules 70.16 and 70.17).):*

**Description, pages:**

1-17 as originally filed

**Claims, No.:**

1-10 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/fig

5. ☐ This report has been written disregarding (some of) the amendments, which were considered as going beyond the description of the invention, as filed, as is indicated below (Rule 70.2(c)):



**INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT**

International application No. PCT/FR00/01865

---

*(All replacement sheets comprising amendments of this nature should be indicated in point 1 and attached to this report).*

6. Additional observations, if necessary:

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

**1. Statement**

Novelty	Yes:	Claims	1-7, 9-10
	No:	Claims	8
Inventive Step	Yes:	Claims	1-7, 9-10
	No:	Claims	8
Industrial Applicability	Yes:	Claims	1-10
	No:	Claims	

**2. Citations and explanations  
see separate sheet**

**VIII. Certain observations in the international application**

The following observations on the clarity of the claims, descriptions, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:  
**see separate sheet**



---

**Regarding point V**

**Reasoned statement under Article 35(2) regarding the novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

**1. Available prior art**

D1: GOSMINI C ET AL: 'Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis' TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, No. 11, 17 March 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cited in the application

Document D1 describes a process for the electrochemical preparation of organozinc derivatives.

**2. Novelty within the meaning of Article 33(2) PCT**

The process of document D1 differs from that of the subject matter of claim 1 in that document D1 does not mention the use of cobalt as a catalyst. Consequently, forasmuch as they can be understood (cf. §VIII-1), claims 1-7 and 9 are considered as novel with respect to the prior art cited in the international search report.

The compound that is the subject matter of claim 10 and that may be obtained by the process according to claims 1-7 or 9 is not described in document D1. Consequently, it is also considered as novel.

The specific composition that is the subject matter of claim 8 is not described in the prior art cited in the international search report. However, independently of the use which may be made thereof (cf. §VIII-2), a simple aqueous solution of cobalt salt and zinc salt (the ligand for the cobalt being water itself) falls within the definition of the composition that is the subject matter of claim 8. Such a solution exists, for example, in a simple cobalt-zinc electrochemical battery and thus forms a part of the fundamental knowledge of a person skilled in the art and cannot be considered as novel.

**3. Inventive step within the meaning of Article 33(3) PCT**

The process that is the subject matter of claims 1-7 and 9 cannot be deduced from





the teaching of the available prior art, and consequently this process is considered as involving an inventive step.

The product that is the subject matter of claim 10 and that may be obtained by the process according to claims 1-7 and 9 is not known in the prior art either. Consequently, this product also involves an inventive step.

**Regarding point VIII**

**Observations relating to the international application**

1. Claims 1-7 claim "the use of cobalt as a catalyst in the electrochemical synthesis of organozinc compounds". The subject matter of these claims is nothing more than a process for the electrochemical synthesis of organozinc compounds in which cobalt is used as catalyst. Consequently, claim 9 is nothing more than a preferred embodiment of this process and should therefore be worded as a claim that is dependent on claim 1 (cf. Rule 6.1.a) PCT).
2. Claim 8 is not clear and does not satisfy the conditions required in Article 6 PCT, since the subject matter for which a protection is sought is defined by a use which may be made thereof. Such a functional definition does not allow a person skilled in the art to determine the technical characteristics that are required to achieve the function.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 01/02625 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C25B 3/12

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01865

(22) Date de dépôt international: 30 juin 2000 (30.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/08480 1 juillet 1999 (01.07.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, Quai Paul Doumer, F-92408  
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): PERI-  
CHON, Jacques [FR/FR]; 20, Avenue Saint-Saëns,  
F-91600 Savigny-sur-Orge (FR). GOSMINI, Corinne  
[FR/FR]; 21bis, Rue Chamberlain, F-91600 Savi-  
gny-sur-Orge (FR). ROLLIN, Yolande [FR/FR]; 20bis,  
Rue de la Procession, F-94470 Boissy-Saint-Léger (FR).

(74) Mandataire: RICALENS, François; Direction de la  
Propriété Industrielle, 25, Quai Paul Doumer, F-92408  
Courbevoie Cedex (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ORGANO-ZINC DERIVATIVES BY ELECTROCHEMICAL PROCESS ASSOCIATED WITH A COBALT SALT CATALYSIS

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES ORGANOZINCIQUES PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ASSOCIEE A UNE CATALYSE PAR DES SELS DE COBALT

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing organo-zinc derivatives by electrochemical process. Said method is characterised in that it consists in subjecting a composition comprising a cobalt salt, a zinc salt, a solvent and an agent co-ordinating cobalt and an organic halide to electrolysis on an inert cathode. The invention is applicable to organic synthesis.

(57) Abrégé: La présente invention a pour objet un procédé de préparation de dérivés organozinciques par voie électrochimique. Ce procédé se définit en ce qu'il consiste à soumettre une composition comportant un sel de cobalt, un sel de zinc, un solvant et un coordinant du cobalt et un halogénure organique à une électrolyse sur une cathode inerte. Application à la synthèse organique.

WO 01/02625 A1



**PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES ORGANOZINCIQUES  
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ASSOCIEE A UNE CATALYSE  
PAR DES SELS DE COBALT**

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de synthèse de dérivés organozinciques aryliques. Elle vise plus particulièrement la synthèse de dérivés organozinciques aryliques par voie électrolytique, en présence catalytique de l'élément cobalt.

10 La réactivité des organozinciques, surtout les organozinciques aryliques, présente de nombreuses spécificités qui les rendraient particulièrement intéressants dans de nombreuses opérations de synthèse organique. Toutefois, leur accès est difficile et souvent, ils sont préparés à partir d'organométalliques réalisés avec des métaux plus électronégatifs, c'est-à-dire plus réducteurs.

15 En outre, la plupart des techniques exigent l'utilisation de milieux très aprotiques et notamment très secs.

En particulier, les réactions de synthèse organozincique par une voie électrolytique présentent le risque de deux réactions parasites, d'une part, la réaction de réduction pour donner un dérivé hydrogéné et d'autre part, une  
20 réaction de couplage (formation de biaryle).

Un certain nombre d'essais ont été menés pour essayer de réaliser cette synthèse par une voie de nature électrolytique. Les essais les plus concluants ont été réalisés par certains des auteurs de la présente invention.

On peut plus particulièrement citer d'une part, l'ouvrage général en anglais  
25 "Organozinc reagent, a practical approach" (Paul KNOCHEL et Philip JONES Editors, Oxford University Press, December 1998). Plus particulièrement, une voie de synthèse y est décrite au chapitre 8 par S. SIBILLE, V. RATOVELOMANANA et J. PERICHON (voir aussi Journal of Chemical Society Chemical Communications, 1992, 283-284) et l'article de C. GOSMINI,  
30 J.Y. NEDELEC et J. PERICHON (Tetrahedron Letters, 1997, 38, 1941-1942).

Dans ces articles, la seule voie qui y soit décrite est l'utilisation de complexes très spécifiques du nickel comme catalyseurs de la synthèse électrolytique et ce, dans un nombre restreint de milieux. Toutefois, l'utilisation de ces complexes du nickel, quoiqu'elle constituât une innovation importante, ne  
35 permet pas, en général, d'atteindre des rendements élevés par rapport au substrat arylique halogéné.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé permettant l'accès à des dérivés organozinciques avec de bons

rendements, tant de réaction (RR) que de transformation (TT). En d'autres termes, un des buts de la présente invention est de fournir une technique qui permette la transformation du substrat avec une bonne sélectivité (RT).

Un autre but de la présente invention est de fournir une technique qui permette de réduire les réactions de réduction et de couplage.

Un autre but de la présente invention est de fournir une voie susceptible de catalyser la réaction de synthèse électrolytique d'organozinciques aryliques, à partir de dérivés halogénés correspondants.

Ces buts et d'autres, qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen de l'utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse de composés zinciques aryliques par voie de nature électrolytique.

Selon la présente invention, il a été montré que le cobalt pouvait notamment être introduit dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II. Certes, le cobalt peut également être introduit sous forme de cobalt III, mais le milieu étant un milieu réducteur, cette forme aura tendance à disparaître très rapidement pour se transformer en différentes espèces et notamment en cobalt II. Il n'a pas été complètement élucidé dans quel état et dans quelle forme était le cobalt catalytiquement actif.

Selon un mode préféré de la présente invention, il est souhaitable d'utiliser le cobalt en présence d'au moins un de ses coordinants.

La coordination du cobalt est avantageusement réalisée par des composés (solvants ou agents de solvation) présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants soit supérieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 30, avantageusement compris entre 20 et 30, les bornes étant comprises. Ledit indice donneur correspond au  $\Delta H$  (variation d'enthalpie) exprimé en kilocalorie de l'association dudit solvant aprotique polaire ou dudit coordinant, avec le pentachlorure d'antimoine. Ceci est décrit plus précisément dans l'ouvrage de Christian REINHARDT : "Solvants and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH, page 19, 1988. A cette page, on trouve la définition de l'indice donneur exprimé en termes anglo-saxons par Donor Number".

Il a été montré, au cours de l'étude qui a conduit à la présente invention, que de très bons résultats étaient obtenus, lorsque l'atome coordinant le cobalt était un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote. Dans ce cas, il est préférable que l'atome coordinant ne porte pas de charge électrique.

Lorsqu'on utilise un agent de coordination spécifique, qui ne joue pas le rôle de solvant, on peut citer les fonctions ou groupements pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine, voire oxime.

Lorsque l'on utilise des coordinants unidentés (ou monodentés) il est souhaitable d'utiliser dans l'électrolyte un rapport molaire entre le(s) coordinant(s) et le cobalt qui soit élevé ( $[\text{Coor}]/[\text{Co}]$  environ 10, avantageusement  $\geq$  environ 100), Il n'y a d'ordinaire pas de limite supérieure puisque les coordnants peuvent servir de solvant.

Lorsque l'on utilise des bi- ou des multidentés il est possible d'abaisser la limite inférieure à des rapports au moins égaux à 2, avantageusement à 4, de préférence à 6 mais plus préférentiellement à 8.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une concentration minimale au moins égale à  $10^{-3}$  M. Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit pas trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant ; ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les sels de métaux utilisés et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'organozincique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides (il est souhaitable que leur pKa soit au moins égal à 16, avantageusement à 20, de préférence à 25), pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu marquées que possible. Ainsi les alcools primaires sont trop acides pour donner de très bons résultats.

Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;
- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tel que le DMSO) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine, et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des agents complexants (éther couronne, HMPT, tris-(dioxo-3,6-heptyl)amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.

Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, et cela est avantageux, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination mentionnées ci-dessus.

Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci-dessus par l'indice donneur.

Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

Pour faciliter la réaction et améliorer la conductivité du milieu, on utilise en général des électrolytes salins parfois appelés sels de fond, éventuellement modifiés par la présence d'agents complexants. Ces électrolytes sont choisis de manière à ne pas perturber les réactions à l'anode et à la cathode.

Selon l'une des mises en œuvre préférées de la présente invention on peut utiliser comme sel de fond un excès par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire de cation zincique, avantageusement sous la forme d'un sel bien dissocié (en général correspondant à un acide dont le  $pK_a$  est au plus égal à 3, avantageusement à 2, de préférence à 1, plus préférentiellement à zéro).

Dans le cas où l'on utilise une anode soluble, l'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations ceux correspondant aux métaux de l'anode.

L'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations des métaux à fort pouvoir transporteur tels que les divalents, avantageusement trivalents, du type aluminium, et ce à condition que cela ne perturbe pas la réaction de base.

Comme métaux utilisés dans les sels de fond, il est souhaitable d'utiliser ceux qui ne présentent, outre le degré 0, qu'un seul degré d'oxydation stable.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, lorsque le milieu est peu polaire, plutôt que de rendre les cations métalliques solubles au moyen d'adjuvants, il peut être avantageux d'utiliser des "oniums" stables dans le domaine d'inactivité électrique.

Par "onium" on entend des composés organiques chargés positivement dont le nom qu'ils leur attribuent la nomenclature comporte un affixe, en général suffixe, "onium" (tel que sulfonium [soufre trisubstitué], phosphonium [phosphore tétrasubstitué], ammonium [azote tétrasubstitué]). Les plus utilisés sont les



tétraalcoylammoniums, les groupements alcoyles pris dans leur sens étymologique ont en général de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. On peut également utiliser des agents de transfert de phase.

5 Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis, soit parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type bis sulfonimides perfluorés,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . A titre indicatif, il convient de signaler que le DMF, utilisé avec comme sel de fond le  
10 tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la concentration de 0,01 M, a donné de bons résultats.

Un autre but de la présente invention est de fournir un milieu utilisable pour réaliser l'électrolyse et conduisant à des organozinciques. Ce but a été atteint au moyen d'une composition comportant au moins :

- 15
- Un sel de cobalt,
  - un sel de zinc,
  - un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
  - un coordinant du cobalt.

20 Le solvant et l'agent coordinant du cobalt peuvent constituer une seule et même entité, et même un seul composé lorsque le solvant est un composé unique.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre  $2 \cdot 10^{-1}$  et  $10^{-1}$  M, de préférence entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  M (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

25 Compte non tenu des organozinciques formés, la teneur en zinc est comprise avantageusement entre 0,05 M et la limite de solubilité dans le milieu. Lorsque l'on n'utilise pas d'anode soluble en zinc, il peut être envisageable qu'une phase solide constituée de sel(s) de zinc soit présente.

30 Ladite composition, lorsqu'elle est utilisée pour réaliser des organozinciques, comporte en outre un halogénure d'aryle dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration de 0,1 à 1 M.

35 Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes et bien entendu compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur cobalt soit compris entre 100 et 1, de préférence entre 10 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces dissoutes et compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur halogénure aryle soit compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,01 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs les plus basses  
5 correspondent au cas où l'on utilise une anode soluble en zinc.

Selon une mise en œuvre avantageuse de l'invention, on choisit l'intensité et la surface de l'électrode réactive, plus exactement de l'électrode où a lieu la réaction, de manière que la densité de courant  $j$  soit comprise entre 5 et  $5 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$ , de préférence entre 20 et  $200 \text{ A/m}^2$  (intervalle fermé c'est-à-dire  
10 comportant les bornes).

Par des essais de routine, l'homme du métier peut déterminer le potentiel de réduction du cobalt dans le milieu réactionnel et celui de l'halogénure aryle. Cette détermination faite il se placera de préférence entre le potentiel de réduction du cobalt et celui de l'halogénure aryle.

15 Les substrats susceptibles d'être transformés en organozinciques par la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor.

On peut également donner comme indication que, lorsque l'halogène est lié  
20 à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. Si la condition est remplie par les hétérocycles à six chaînons, dans le cas des aryles homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable que la somme des constantes de  
25 Hammett  $\sigma_p$  des substituants (compte non tenu d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser comme halogénure, de l'iode.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett on peut se référer à la  
30 3ème édition du manuel écrit par Monsieur le Professeur Jerry March "advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

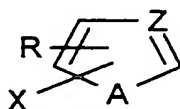
Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène) présentent une transformabilité en zincique élevée, montrent une réactivité à part, et sont toujours aisément  
35 transformables en zincique. De ce fait l'utilisation du cobalt est moins critique. Ce dernier élément permet, dans leur cas, l'obtention de monozincique à partir de dihalogénés d même rang.

L'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électro-attracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.

Parmi les groupes électro-attracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique. Lorsque les substituants sont des halogènes du même rang, on forme en général un diorganozincique. Ces diorganozinciques constituent des composés nouveaux et correspondent aux formules générales ci-après où X et R représentent tous deux des groupes zinciques.

Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements alcoyloxyles, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :

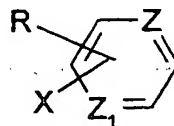
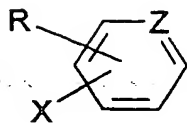
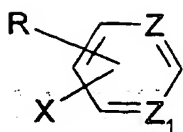


où :

- Z représente un chaînon trivalent  $-C(R_1)=$ , un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi, soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons  $C R_2=CR_3$ ,  $N=CR_2$ ,  $CR_2=N$ .

Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  peuvent être reliés pour former des cycles.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :



où Z1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z.

Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :

- les groupes électro-attracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique.
- les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxy, alcoyloxy, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryles et alcoyles (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono- et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire  $sp^3$ ) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

Ce procédé de synthèse des organozinciques peut être étendu, d'une part à l'ensemble des organozinciques liés à des atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  et notamment à la synthèse d'organozinciques à partir d'halogénures vinyliques, surtout quand ces derniers sont conjugués avec des noyaux aromatiques.

Quoique la technique soit beaucoup moins intéressante au plan économique, il peut également être intéressant de noter qu'elle peut également être transposée pour les halogénures aliphatiques.

Un des avantages de la présente invention est de ne nécessiter que des complexants, ou coordinants, faciles d'accès, tels que les nitriles (de préférence aromatiques ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Par ailleurs les bipyridyles, étant bidentés, donnent également de bons résultats comme coordonnant distinct du solvant.

Les bis nitriles, bien que susceptibles d'agir comme des bidentés, sont peu complexants et doivent être utilisés dans des proportions élevées du même ordre que les monodentés. Ils donnent de bons résultats.

Il est souhaitable, pour éviter que le milieu ne soit trop acide, que les bis nitriles constituant le solvant, une partie du solvant, ou le coordinant, soit tels que par le chemin le plus direct, deux fonctions nitriles soient séparées par au moins deux carbones, avantageusement trois carbones.

Donnent de bons résultats les dinitroalcoylènes dont le groupe alcoylène comporte de 2 à 8 atomes de carbone. On peut notamment citer le glutaronitrile, le méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le pimélonitrile, le subéronitrile.

Un autre avantage de la présente invention est de pouvoir être menée aisément à température ambiante et, d'une manière plus générale, à une température inférieure à 50°C.

Enfin, la réaction ne nécessite pas d'électrolyte indifférent, le sel de zinc pouvant être utilisé comme électrolyte indifférent.

On peut utiliser dans cette technique des anodes de zinc solubles.

La présente invention a permis d'obtenir des familles de composés organozinciques correspondant aux formules de substrat précédentes et où X a été remplacé par une fonction zincique (généralement notée -Zn- X' où X' est halogène) qui n'avaient pu être obtenues auparavant. Parmi les familles présentant un intérêt et qui n'avaient pu être synthétisées auparavant, il convient de citer les composés dérivant des formules de substrat précédentes où l'un des radicaux R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> est une fonction aniline monosubstituée et surtout non substituée.

On peut également citer les composés où l'un des radicaux R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, est un groupe porteur d'un groupe sulfone (-SO<sub>2</sub>-), y compris les sulfonates, vicinal du noyau aromatique, c'est-à-dire qu'elle le jouxte.

Enfin les composés dizinciques où R est un groupe zincique.

Les caractéristiques de ces familles sont cumulables pour former des sous-familles préférées.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

#### Mode opératoire général (condition A)

##### Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en zinc et d'une cathode en mousse de nickel (des cathodes d'or ou d'acier inoxydable peuvent notamment aussi être utilisées).

Solvant : diméthylformamide-pyridine (45 ml-5 ml)

Température ambiante (20 à 25°)

Halogénure d'aryle : 10 millimoles

Chlorure de cobalt : 1 millimole

Bromure de zinc : 2,5 millimoles

5 Intensité constante : 0,2 A

Pas d'électrolyte indifférent

Surface de l'électrode : 20 cm<sup>2</sup>

Durée de l'électrolyse : 2 heures

10 Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus.

L'astérisque \* indique que la mesure du rendement a été réalisée par la copulation de l'organozincique avec de l'iodure de phényle.

Exemple n°1Tableau 1

Cas des halogénures aromatiques

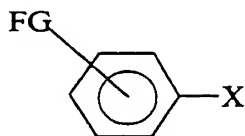


avec FG = groupe électrodonneur

FGArX	FGArZnX %	ArH %	ArAr	Remarques
PhCl	6	?	0	Reste 84% PhCl  PhI tout consommé
PhBr	70	?	0	
PhI	20	Majoritaire	0	
	82	18	0	
	75	21	0	
	62	37	0	
	6	20		reste 74% ArCl
	75	25	0	FG-Ar-Ph 70% Isolé *
	90	0	0	FG-Ar-Ph 85% Isolé*
	85		0	

Exemple n°2Tableau 2

## Cas des halogénures aromatiques



5

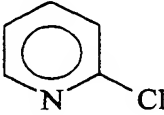
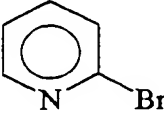
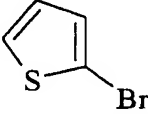
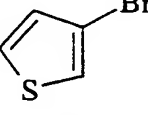
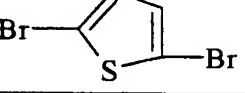
avec FG = groupe électro-attracteur

FGArX	ArZnX %	ArH	ArAr	Remarques
$\text{MeO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	90	$\epsilon$	0	FG-Ar-Ph 80% Isolé
$\text{EtO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	85			
$\text{COOEt}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	58			reste 19% ArBr
$\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	70			
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	70 uniquement $\text{ZnBr}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{ZnBr}$			
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	60 monozincique (ClPhZnBr)			
$\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	79			disparition de ArBr
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	25			



Exemple n°3Tableau 3

Cas des halogénures hétéroaromatiques

ArX	ArZnX %
	50
	25
	67
	25
	20 (dérivé monozincique)

5 D'une manière générale les dérivés du thiophène présentent une réactivité exceptionnelle et il a été possible dans ce cas de réaliser une mono-transformation d'un dibromé.

Exemple n°4Tableau 4

Cas des halogénures aliphatiques

RX	RZnX %	RH %	RR
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Br}$	30	40	
$\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COOEt}$	42		

10 Exemple n°5Tableau 5

Cas d'halogénure vinylique

Ph-CH=CHBr	PhCH=CHZnBr 45%
------------	-----------------

Les essais ci-après ont été réalisés en faisant varier les conditions opératoires telles que la nature de l'anode, la concentration en catalyseur, la concentration en sels de zinc ou en utilisant comme agent coordonnant, la 2,2'-pyridine en lieu et place de la pyridine.

5 Exemple n°6

Tableau 6

ArX	ArZnX	Conditions
$\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--Br}$	75	CoCl <sub>2</sub> , 1 eq, ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, autres conditions identiques à A.
	50	CoCl <sub>2</sub> 0,2 eq, autres conditions identiques à A
	75	CoCl <sub>2</sub> , 0,4 eq, autres conditions identiques à A
	50	2 Bpy par Co, absence de pyridine, autres conditions identiques à A.
$\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--Cl}$	77	ZnBr <sub>2</sub> , 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{NC--C}_6\text{H}_4\text{--Br}$	48	1 eq ZnBr <sub>2</sub> , anode de fer, autres conditions identiques à A
	70	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 1 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A
	70	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 0,4 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A
$\text{NC--C}_6\text{H}_4\text{--Cl}$	50	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 0,4 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A.
	65	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{CN--C}_6\text{H}_3\text{(Cl)--}$	60	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 0,4 eq, autres conditions identiques à A
$\text{Br--C}_4\text{H}_3\text{(S)--}$	58	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{Br--C}_5\text{H}_4\text{(N)--}$	25	2 Bpy par CoCl <sub>2</sub> , absence de pyridine, autres conditions identiques à A

Exemple n°7Formation d'organozinciques à partir de parabromobenzoate d'éthyle, étude de divers solvants

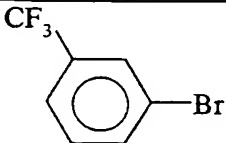
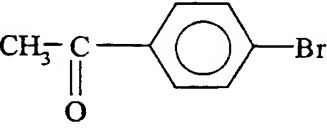
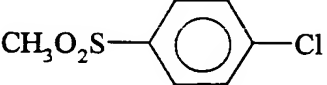
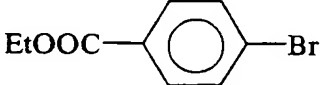
Le THF rendu conducteur par du fluoroborate de tétrabutylammonium donne des bons résultats en organozinciques, quoique légèrement plus faibles que dans le diméthylformamide. Les autres amides telles que le diméthylacétamide donnent également de bons rendements en organozinciques. Les nitriles tels que l'acétonitrile donnent autant de zinciques que lorsque l'on utilise du diméthylformamide.

Exemple n°8

Les résultats obtenus ci-après ont été réalisés dans un mélange acétonitrile-pyridine (45/5). Les autres conditions étant identiques aux conditions générales.

Tableau 7

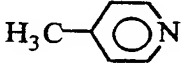
Electrosynthèse d'organozinciques en milieu acétonitrile-pyridine (V/V = 9/1)

ArX	ArZnX
	80%
	57%
	90%
	80%

L'utilisation du benzonitrile en lieu et place de la pyridine (mélange de 9/1 en volume), conduit également dans les conditions générales à de bons résultats. Notamment, à partir du metabromofluorobenzène, on obtient un rendement de 60%.

Exemple n°91. Autres ligands que la pyridine et le benzonitrile

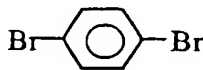
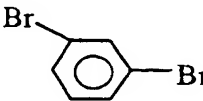
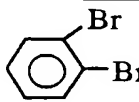
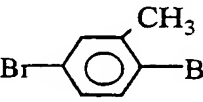
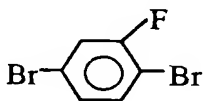
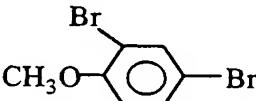
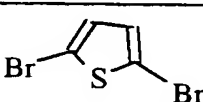
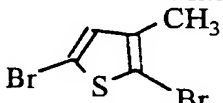
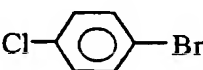

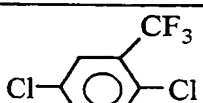
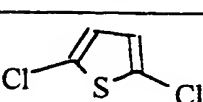
En partant de pBr-PhCO<sub>2</sub>Et dans les conditions générales décrites plus haut (conditions A), on a les résultats suivants :

Solvant	Ligand	BrZnPhCO <sub>2</sub> Et
Acétonitrile (45 ml)	Adiponitrile (5 ml)	75 %
Acétonitrile (45 ml)	1,2 -diméthoxyéthane (5 ml)	65 %
acétonitrile (45 ml)	 (5 ml)	50 %

2. Formation de dizinciques aromatiques et hétéroaromatiques à partir de dihalogénures aromatiques (X-Ar-X)

Conditions générales identiques à conditions A mais :

- le solvant est l'acétonitrile (45 ml)-pyridine (5 ml),
- CoCl<sub>2</sub> 2 millimoles,
- Arrêt de l'électrolyse après passage de 4 Faraday par mole de X-Ar-X (4 heures)

X-Ar-X	X-ArZn (%)	XZn-Ar-ZnX (%)
	0	70
	0	51
	0	16
	0	66
	0	65
	0	44
	0	28
	0	28
	38 Pcl-Ph-ZnBr	30
	28	10
	73	19
	26	2

### REVENDEICATIONS

1. Utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse électrolytique de composés organozinciques avantageusement aryliques ou vinyliques.  
5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est présent dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II.
3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le cobalt est présent sous une forme coordonnée.  
10
4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solutant présentant un indice donneur élevé.  
15
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'atome responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la colonne de l'azote.
6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un agent coordinant spécifique.  
20
7. Utilisation selon les revendications 3 à 6, caractérisée par le fait que ledit agent coordinant présente des fonctions choisies parmi les fonctions pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.  
25
8. Composition à usage électrolytique, caractérisée par le fait qu'elle comporte un sel de cobalt, un sel de zinc, un solvant et un coordinant du cobalt.
9. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'organozinciques, avantageusement aromatiques ou vinyliques, caractérisé par le fait qu'il consiste à soumettre une composition selon la revendication 8 comportant, en outre, un halogénure organique à une électrolyse sur une cathode inerte.  
30
10. composés organozinciques aromatique comportant directement lié à un atome de carbone  $sp^2$ , avantageusement aromatique, au moins une fonction ou groupe choisi parmi les fonctions anilines au plus mono substituée, un groupement  $SO_2$  et une autre fonction zincique  
35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/FR 00/01865

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C25B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 March 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cited in the application voir le document en entier -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema 'internationale No

PCT/FR 00/01865

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C25B3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 mars 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande voir le document en entier -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P



PROCEDE DE PREPARATION DE DERIVES ORGANOZINCIQUES  
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE ASSOCIEE A UNE CATALYSE  
PAR DES SELS DE COBALT

5 La présente invention a pour objet un nouveau procédé de synthèse de dérivés organozinciques aryliques. Elle vise plus particulièrement la synthèse de dérivés organozinciques aryliques par voie électrolytique, en présence catalytique de l'élément cobalt.

10 La réactivité des organozinciques, surtout les organozinciques aryliques, présente de nombreuses spécificités qui les rendraient particulièrement intéressants dans de nombreuses opérations de synthèse organique. Toutefois, leur accès est difficile et souvent, ils sont préparés à partir d'organométalliques réalisés avec des métaux plus électronégatifs, c'est-à-dire plus réducteurs.

15 En outre, la plupart des techniques exigent l'utilisation de milieux très aprotiques et notamment très secs.

En particulier, les réactions de synthèse organozincique par une voie électrolytique présentent le risque de deux réactions parasites, d'une part, la réaction de réduction pour donner un dérivé hydrogéné et d'autre part, une  
20 réaction de couplage (formation de biaryle).

Un certain nombre d'essais ont été menés pour essayer de réaliser cette synthèse par une voie de nature électrolytique. Les essais les plus concluants ont été réalisés par certains des auteurs de la présente invention.

On peut plus particulièrement citer d'une part, l'ouvrage général en anglais  
25 "Organozinc reagent, a practical approach" (Paul KNOCHEL et Philip JONES Editors, Oxford University Press, December 1998). Plus particulièrement, une voie de synthèse y est décrite au chapitre 8 par S. SIBILLE, V. RATOVELOMANANA et J. PERICHON (voir aussi Journal of Chemical Society Chemical Communications, 1992, 283-284) et l'article de C. GOSMINI,  
30 J.Y. NEDELEC et J. PERICHON (Tetrahedron Letters, 1997, 38, 1941-1942).

Dans ces articles, la seule voie qui y soit décrite est l'utilisation de complexes très spécifiques du nickel comme catalyseurs de la synthèse électrolytique et ce, dans un nombre restreint de milieux. Toutefois, l'utilisation de ces complexes du nickel, quoiqu'elle constituât une innovation importante, ne  
35 permet pas, en général, d'atteindre des rendements élevés par rapport au substrat arylique halogéné.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir un procédé permettant l'accès à des dérivés organozinciques avec de bons

rendements, tant de réaction (RR) que de transformation (TT). En d'autres termes, un des buts de la présente invention est de fournir une technique qui permette la transformation du substrat avec une bonne sélectivité (RT).

Un autre but de la présente invention est de fournir une technique qui permette de réduire les réactions de réduction et de couplage.

Un autre but de la présente invention est de fournir une voie susceptible de catalyser la réaction de synthèse électrolytique d'organozinciques aryliques, à partir de dérivés halogénés correspondants.

Ces buts et d'autres, qui apparaîtront par la suite, sont atteints au moyen de l'utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse de composés zinciques aryliques par voie de nature électrolytique.

Selon la présente invention, il a été montré que le cobalt pouvait notamment être introduit dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II. Certes, le cobalt peut également être introduit sous forme de cobalt III, mais le milieu étant un milieu réducteur, cette forme aura tendance à disparaître très rapidement pour se transformer en différentes espèces et notamment en cobalt II. Il n'a pas été complètement élucidé dans quel état et dans quelle forme était le cobalt catalytiquement actif.

Selon un mode préféré de la présente invention, il est souhaitable d'utiliser le cobalt en présence d'au moins un de ses coordinants.

La coordination du cobalt est avantageusement réalisée par des composés (solvants ou agents de solvation) présentant un indice donneur élevé. Plus précisément, on peut indiquer qu'il est préférable que l'indice donneur D de ces solvants soit supérieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 30, avantageusement compris entre 20 et 30, les bornes étant comprises. Ledit indice donneur correspond au  $\Delta H$  (variation d'enthalpie) exprimé en kilocalorie de l'association dudit solvant aprotique polaire ou dudit coordinant, avec le pentachlorure d'antimoine. Ceci est décrit plus précisément dans l'ouvrage de Christian REINHARDT : "Solvants and Solvent Effects in Organic Chemistry - VCH, page 19, 1988. A cette page, on trouve la définition de l'indice donneur exprimé en termes anglo-saxons par Donor Number".

Il a été montré, au cours de l'étude qui a conduit à la présente invention, que de très bons résultats étaient obtenus, lorsque l'atome coordinant le cobalt était un atome de la colonne de l'azote, et avantageusement l'azote. Dans ce cas, il est préférable que l'atome coordinant ne porte pas de charge électrique.

Lorsqu'on utilise un agent de coordination spécifique, qui ne joue pas le rôle de solvant, on peut citer les fonctions ou groupements pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine, voire oxime.

Lorsque l'on utilise des coordinants unidentés (ou monodentés) il est souhaitable d'utiliser dans l'électrolyte un rapport molaire entre le(s) coordinant(s) et le cobalt qui soit élevé ( $[Coor]/[Co]$  environ 10, avantageusement  $\geq$  environ 100), Il n'y a d'ordinaire pas de limite supérieure  
5 puisque les coodinants peuvent servir de solvant.

Lorsque l'on utilise des bi- ou des multidentés il est possible d'abaisser la limite inférieure à des rapports au moins égaux à 2, avantageusement à 4, de préférence à 6 mais plus préférentiellement à 8.

Pour être efficace, il est souhaitable que le cobalt soit présent à une  
10 concentration minimale au moins égale à  $10^{-3}$  M. Pour être économique, il est préférable que le cobalt ne soit pas trop concentré, aussi préfère-t-on que la teneur en cobalt soit au plus égale à 0,2 M.

Le milieu réactionnel comporte avantageusement un solvant ; ce solvant doit être suffisamment polaire pour dissoudre les métaux ou plus exactement les  
15 sels de métaux utilisés et il doit être suffisamment lipophile pour dissoudre, au moins en partie, les substrats dont on veut former l'organozincique.

Il est préférable d'utiliser des solvants qui soient suffisamment peu acides (il est souhaitable que leur pKa soit au moins égal à 16, avantageusement à 20, de préférence à 25), pour que les réactions avec l'hydrogène soient aussi peu  
20 marquées que possible. Ainsi les alcools primaires sont trop acides pour donner de très bons résultats.

Plus spécifiquement, on préférera les solvants dits aprotiques polaires tels que par exemple, seuls ou en mélange :

- les solvants purement oxygénés en particulier les éthers, de préférence les  
25 polyéthers tels que le diméthoxy-1,2-éthane ou des éthers cycliques tels que le THF ou dioxane ;
- des amides ou des urées (DMF, N-méthylpyrrolidone-2, imidazolidone, tétraméthylurée, diméthoxypropylène-urée, etc.) ;
- des sulfones (par exemple sulfolane) ou des sulfoxydes (tel que le DMSO) ;
- 30 ◦ et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des dérivés azotés, hétérocycles azotés, notamment pyridine, et des composés à fonction nitrile (pour ceux qui sont préférés, voir ci-après) ;
- et, dans la mesure où ils sont liquides dans les conditions opératoires, des  
35 agents complexants (éther couronne, HMPT, tris-(dioxo-3,6-heptyl)amine (TDA-1)) qui améliorent la bonne marche de la réaction par l'augmentation de la conductivité, l'augmentation de la réactivité de l'anion, la prévention du dépôt métallique à la cathode.

Sans que cette explication soit limitative, il semblerait que ces phénomènes avantageux soient corrélés à l'aptitude à complexer les cations métalliques ou en mélange.

Comme on l'a indiqué précédemment, les solvants utilisés peuvent eux-mêmes jouer le rôle de complexants ou de coordinants. Ils peuvent notamment, et cela est avantageux, présenter une ou plusieurs des fonctions de coordination mentionnées ci-dessus.

Le solvant peut être un mélange d'un solvant apolaire et d'un solvant polaire tel que défini ci-dessus par l'indice donneur.

Pour faciliter la séparation des produits d'avec les milieux réactionnels, il est préférable que ledit solvant présente un point d'ébullition sensiblement différent du composé à synthétiser et du composé de départ.

Pour faciliter la réaction et améliorer la conductivité du milieu, on utilise en général des électrolytes salins parfois appelés sels de fond, éventuellement modifiés par la présence d'agents complexants. Ces électrolytes sont choisis de manière à ne pas perturber les réactions à l'anode et à la cathode.

Selon l'une des mises en œuvre préférées de la présente invention on peut utiliser comme sel de fond un excès par rapport à la quantité stoechiométriquement nécessaire de cation zincique, avantageusement sous la forme d'un sel bien dissocié (en général correspondant à un acide dont le pKa est au plus égal à 3, avantageusement à 2, de préférence à 1, plus préférentiellement à zéro).

Dans le cas où l'on utilise une anode soluble, l'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations ceux correspondant aux métaux de l'anode.

L'électrolyte peut être choisi de manière à avoir comme cations des métaux à fort pouvoir transporteur tels que les divalents, avantageusement trivalents, du type aluminium, et ce à condition que cela ne perturbe pas la réaction de base.

Comme métaux utilisés dans les sels de fond, il est souhaitable d'utiliser ceux qui ne présentent, outre le degré 0, qu'un seul degré d'oxydation stable.

L'électrolyte peut être choisi de manière que ces cations soient directement solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, lorsque le milieu est peu polaire, plutôt que de rendre les cations métalliques solubles au moyen d'adjuvants, il peut être avantageux d'utiliser des "oniums" stables dans le domaine d'inactivité électrique.

Par "onium" on entend des composés organiques chargés positivement dont le nom que leur attribue la nomenclature comporte un affixe, en général suffixe, "onium" (tel que sulfonium [soufre trisubstitué], phosphonium [phosphore tétrasubstitué], ammonium [azot tétrasubstitué]). Les plus utilisés sont les

tétraalcoylammoniums, les groupements alcoyles pris dans leur sens étymologique ont en général de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone. On peut également utiliser des agents de transfert de phase.

5 Les anions peuvent être des anions usuels pour les électrolytes indifférents, mais il est préférable qu'ils soient choisis, soit parmi ceux dégagés par la réaction, essentiellement des halogénures, soit par exemple par des anions complexes de type bis sulfonimides perfluorés,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . A titre indicatif, il convient de signaler que le DMF, utilisé avec comme sel de fond le  
10 tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à la concentration de 0,01 M, a donné de bons résultats.

Un autre but de la présente invention est de fournir un milieu utilisable pour réaliser l'électrolyse et conduisant à des organozinciques. Ce but a été atteint au moyen d'une composition comportant au moins :

- 15
- Un sel de cobalt,
  - un sel de zinc,
  - un solvant conducteur, ou rendu conducteur, et
  - un coordinant du cobalt.

Le solvant et l'agent coordinant du cobalt peuvent constituer une seule et  
20 même entité, et même un seul composé lorsque le solvant est un composé unique.

La teneur en cobalt est avantageusement comprise entre et  $2 \cdot 10^{-1}$  et  $10^{-1}$  M, de préférence entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-2}$  M (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

25 Compte non tenu des organozinciques formés, la teneur en zinc est comprise avantageusement entre 0,05 M et la limite de solubilité dans le milieu. Lorsque l'on n'utilise pas d'anode soluble en zinc, il peut être envisageable qu'une phase solide constituée de sel(s) de zinc soit présente.

Ladite composition, lorsqu'elle est utilisée pour réaliser des  
30 organozinciques, comporte en outre un halogénure d'aryle dont les caractéristiques chimiques préférées seront détaillées ultérieurement. Cet halogénure d'aryle est avantageusement présent à une concentration de 0,1 à 1 M.

Il est souhaitable que le rapport molaire (espèces dissoutes et bien entendu  
35 compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur cobalt soit compris entre 100 et 1, de préférence entre 10 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes).

Il est également avisé que le rapport molaire (bien entendu espèces dissoutes et compte non tenu des organozinciques formés) zinc sur halogénure arylique soit compris entre 0,05 et 4, de préférence entre 0,01 et 2 (intervalle fermé c'est-à-dire comportant les bornes). Les valeurs les plus basses  
5 correspondent au cas où l'on utilise une anode soluble en zinc.

Selon une mise en œuvre avantageuse de l'invention, on choisit l'intensité et la surface de l'électrode réactive, plus exactement de l'électrode où a lieu la réaction, de manière que la densité de courant  $j$  soit comprise entre 5 et  $5 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$ , de préférence entre 20 et  $200 \text{ A/m}^2$  (intervalle fermé c'est-à-dire  
10 comportant les bornes).

Par des essais de routine, l'homme du métier peut déterminer le potentiel de réduction du cobalt dans le milieu réactionnel et celui de l'halogénure arylique. Cette détermination faite il se placera de préférence entre le potentiel de réduction du cobalt et celui de l'halogénure arylique.

15 Les substrats susceptibles d'être transformés en organozinciques par la présente invention représentent une large palette de composés. Les halogénures sont en général des halogénures correspondant aux halogènes relativement lourds, c'est-à-dire aux halogènes plus lourds que le fluor.

On peut également donner comme indication que, lorsque l'halogène est lié  
20 à un noyau aromatique appauvri en électrons, il est préférable d'utiliser comme halogène des bromes ou des chlores, les chlores étant réservés aux noyaux particulièrement appauvris en électrons. Si la condition est remplie par les hétérocycles à six chaînons, dans le cas des aryliques homocycliques, pour utiliser un chlorure, il est préférable que la somme des constantes de  
25 Hammett  $\sigma_p$  des substituants (compte non tenu d'halogénure partant) soit au moins égale à 0,40, de préférence à 0,50. En revanche, les noyaux particulièrement enrichis en électrons peuvent utiliser comme halogénure, de l'iode.

Pour plus de détails sur les constantes de Hammett on peut se référer à la  
30 3ème édition du manuel écrit par Monsieur le Professeur Jerry March "advanced organic chemistry" (pages 242 à 250) et édité par John Wiley and sons.

Les hétérocycles à cinq chaînons et comportant comme hétéroatome un chalcogène (tel le furanne et le thiophène) présentent une transformabilité en zincique élevée, montrent une réactivité à part, et sont toujours aisément  
35 transformables en zincique. De ce fait l'utilisation du cobalt est moins critique. Ce dernier élément permet, dans leur cas, l'obtention de monozincique à partir de dihalogénés de même rang.

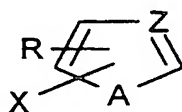


L'appauvrissement en électrons du noyau peut être dû, soit à la présence de groupes électro-attracteurs comme substituants, soit, dans le cas des noyaux à six chaînons, par le remplacement d'un carbone par un hétéroatome. En d'autres termes, le noyau appauvri en électrons peut être un noyau hétérocyclique à six chaînons, notamment les noyaux hétérocycliques présentant un atome de la colonne de l'azote et plus particulièrement l'azote.

Parmi les groupes électro-attracteurs conduisant à de bons résultats, il convient de citer les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique. Lorsque les substituants sont des halogènes du même rang, on forme en général un diorganozincique. Ces diorganozinciques constituent des composés nouveaux et correspondent aux formules générales ci-après où X et R représentent tous deux des groupes zinciques.

Parmi les groupes donneurs, c'est-à-dire donnant des résultats médiocres avec le chlore mais bons avec le brome, on peut citer les groupements alcoyloxyles, les groupements alcoyles, les groupements amines et dialcoylamines.

Le dérivé aromatique substrat du présent procédé répond avantageusement à la formule suivante :

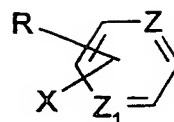
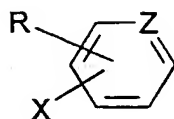
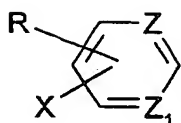


où :

- Z représente un chaînon trivalent  $-C(R_1)=$ , un atome de la colonne V, avantageusement un azote ;
- X représente l'halogène partant ;
- A représente, soit un maillon choisi, soit parmi les groupes ZH, soit parmi les chalcogènes avantageusement d'un rang au moins égal à celui du soufre, soit parmi les groupes insaturés divalents à deux chaînons  $C R_2=CR_3$ ,  $N=CR_2$ ,  $CR_2=N$ .

Dans la mesure où ils sont portés par des atomes contigus, deux des radicaux R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  peuvent être reliés pour former des cycles.

Ainsi les aryles peuvent être notamment de formule :



où Z1 est choisi parmi les mêmes significations que celles données pour Z.

Les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  sont choisis parmi les substituants mentionnés ci-dessus et notamment :

- les groupes électro-attracteurs, en particulier les groupements acyles, les groupements nitriles, les groupements sulfones, les groupements carboxylates, les groupements trifluorométhyles ou, plus généralement, les groupements perfluoroalcoyles et les halogènes de rang moins élevé que l'halogénure qui sera transformé en organozincique.
- les groupes donneurs, notamment les groupements aryloxy, alcoyloxy, les groupements hydrocarbyles tels qu'aryles et alcoyles (ce dernier mot étant pris dans son acception étymologique), les groupements amines, y compris les mono- et disubstitués par des groupes hydrocarbonés alcoylamines.

Il est souhaitable que les substrats présentent au plus 50 atomes de carbone, avantageusement au plus 30 atomes de carbone, de préférence au plus 20 atomes de carbone.

Parmi les substrats particulièrement intéressants figurent les halogénures, de préférence chlorures d'aryles, portant notamment en position méta, un carbone aliphatique (c'est à dire  $sp^3$ ) portant au moins deux fluors. Par exemple les halogénures, de préférence chlorures de trifluorométhylaryles.

Ce procédé de synthèse des organozinciques peut être étendu, d'une part à l'ensemble des organozinciques liés à des atomes de carbone d'hybridation  $sp^2$  et notamment à la synthèse d'organozinciques à partir d'halogénures vinyliques, surtout quand ces derniers sont conjugués avec des noyaux aromatiques.

Quoique la technique soit beaucoup moins intéressante au plan économique, il peut également être intéressant de noter qu'elle peut également être transposée pour les halogénures aliphatiques.

Un des avantages de la présente invention est de ne nécessiter que des complexants, ou coordinants, faciles d'accès, tels que les nitriles (de préférence aromatiques ou bidentés) ou bien les pyridines et les dérivés du noyau pyridine, tels que la quinoléine. Par ailleurs les bipyridyles, tant bidentés, donnent également de bons résultats comme coordinant distinct du solvant.

Les bis nitriles, bien que susceptibles d'agir comme des bidentés, sont peu complexants et doivent être utilisés dans des proportions élevées du même ordre que les monodentés. Ils donnent de bons résultats.

Il est souhaitable, pour éviter que le milieu ne soit trop acide, que les bis nitriles constituant le solvant, une partie du solvant, ou le coordinant, soit tels que par le chemin le plus direct, deux fonctions nitriles soient séparées par au moins deux carbones, avantageusement trois carbones.

Donnent de bons résultats les dinitroalcoylènes dont le groupe alcoylène comporte de 2 à 8 atomes de carbone. On peut notamment citer le glutaronitrile, le méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le pimélonitrile, le subéronitrile.

Un autre avantage de la présente invention est de pouvoir être menée aisément à température ambiante et, d'une manière plus générale, à une température inférieure à 50°C.

Enfin, la réaction ne nécessite pas d'électrolyte indifférent, le sel de zinc pouvant être utilisé comme électrolyte indifférent.

On peut utiliser dans cette technique des anodes de zinc solubles.

La présente invention a permis d'obtenir des familles de composés organozinciques correspondant aux formules de substrat précédentes et où X a été remplacé par une fonction zincique (généralement notée -Zn- X' où X' est halogène) qui n'avaient pu être obtenues auparavant. Parmi les familles présentant un intérêt et qui n'avaient pu être synthétisées auparavant, il convient de citer les composés dérivant des formules de substrat précédentes où l'un des radicaux R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> est une fonction aniline monosubstituée et surtout non substituée.

On peut également citer les composés où l'un des radicaux R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, est un groupe porteur d'un groupe sulfone (-SO<sub>2</sub>-), y compris les sulfonates, vicinal du noyau aromatique, c'est-à-dire qu'elle le jouxte.

Enfin les composés dizinciques où R est un groupe zincique.

Les caractéristiques de ces familles sont cumulables pour former des sous-familles préférées.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

#### Mode opératoire général (condition A)

##### Appareil

Cellule d'électrolyse à compartiment unique muni d'une anode en zinc et d'une cathode en mousse de nickel (des cathodes d'or ou d'acier inoxydable peuvent notamment aussi être utilisées).

Solvant : diméthylformamide-pyridine (45 ml-5 ml)

Température ambiante (20 à 25°)

Halogénure d'aryle : 10 millimoles

Chlorure de cobalt : 1 millimole

Bromure de zinc : 2,5 millimoles

5 Intensité constante : 0,2 A

Pas d'électrolyte indifférent

Surface de l'électrode : 20 cm<sup>2</sup>

Durée de l'électrolyse : 2 heures

10 Les conditions s'écartant du mode opératoire général sont précisées dans les tableaux ci-après, qui donnent un échantillon des résultats obtenus.

L'astérisque \* indique que la mesure du rendement a été réalisée par la copulation de l'organozincique avec de l'iodure de phényle.

Exemple n°1Tableau 1

Cas des halogénures aromatiques

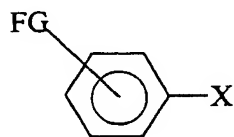


avec FG = groupe électrodonneur

FGArX	FGArZnX %	ArH %	ArAr	Remarques
PhCl	6	?	0	Reste 84% PhCl  PhI tout consommé
PhBr	70	?	0	
PhI	20	Majoritaire	0	
	82	18	0	
	75	21	0	
	62	37	0	
	6	20		reste 74% ArCl
	75	25	0	FG-Ar-Ph 70% Isolé *
	90	0	0	FG-Ar-Ph 85% Isolé*
	85		0	

Ex mple n°2Tableau 2

## Cas des halogénures aromatiques



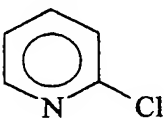
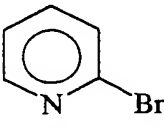
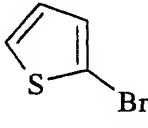
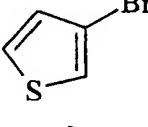
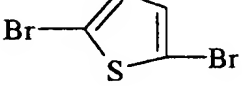
5

avec FG = groupe électro-attracteur

FGArX	ArZnX %	ArH	ArAr	Remarques
	90	$\varepsilon$	0	FG-Ar-Ph 80% Isolé  reste 19% ArBr
	85			
	58			
	70			
	70 uniquement 			
	60 monozincique (ClPhZnBr)			
	79			
	25			disparition de ArBr

Exemple n°3Tableau 3

Cas des halogénures hétéroaromatiques

ArX	ArZnX %
	50
	25
	67
	25
	20 (dérivé monozincique)

5 D'une manière générale les dérivés du thiophène présentent une réactivité exceptionnelle et il a été possible dans ce cas de réaliser une mono-transformation d'un dibromé.

Exemple n°4Tableau 4

Cas des halogénures aliphatiques

RX	RZnX %	RH %	RR
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> Br	30	40	
Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOEt	42		

10 Exemple n°5Tableau 5

Cas d'halogénure vinylique

Ph-CH=CHBr	PhCH=CHZnBr 45%
------------	-----------------

Les essais ci-après ont été réalisés en faisant varier les conditions opératoires telles que la nature de l'anode, la concentration en catalyseur, la concentration en sels de zinc ou en utilisant comme agent coordinant la 2,2'-pyridine en lieu et place de la pyridine.

5 Exemple n°6

Tableau 6

ArX	ArZnX	Conditions
$\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--Br}$	75	CoCl <sub>2</sub> , 1 eq, ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, autres conditions identiques à A.
	50	CoCl <sub>2</sub> 0,2 eq, autres conditions identiques à A
	75	CoCl <sub>2</sub> , 0,4 eq, autres conditions identiques à A
	50	2 Bpy par Co, absence de pyridine, autres conditions identiques à A.
$\text{CH}_3\text{--}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--Cl}$	77	ZnBr <sub>2</sub> , 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{NC--C}_6\text{H}_4\text{--Br}$	48	1 eq ZnBr <sub>2</sub> , anode de fer, autres conditions identiques à A
	70	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 1 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A
	70	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 0,4 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A
$\text{NC--C}_6\text{H}_4\text{--Cl}$	50	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, 0,4 eq CoCl <sub>2</sub> , autres conditions identiques à A.
	65	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{CN--C}_6\text{H}_3\text{(Cl)--}$	60	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 0,4 eq, autres conditions identiques à A
$\text{Br--C}_4\text{H}_3\text{(S)--}$	58	ZnBr <sub>2</sub> 2 eq, CoCl <sub>2</sub> 1 eq, autres conditions identiques à A
$\text{Br--C}_5\text{H}_4\text{(N)--}$	25	2 Bpy par CoCl <sub>2</sub> , absence de pyridine, autres conditions identiques à A



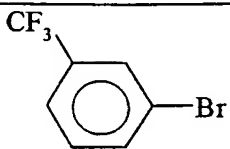
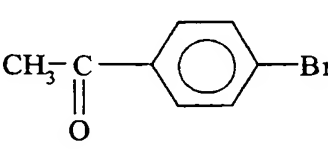
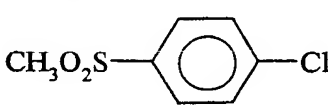
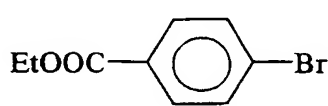
Exemple n°7Formation d'organozinciques à partir de parabromobenzoate d'éthyle, étude de divers solvants

- Le THF rendu conducteur par du fluoroborate de tétrabutylammonium donne des bons résultats en organozinciques, quoique légèrement plus faibles que dans le diméthylformamide. Les autres amides telles que le diméthylacétamide donnent également de bons rendements en organozinciques. Les nitriles tels que l'acétonitrile donnent autant de zinciques que lorsque l'on utilise du diméthylformamide.

10 Exemple n°8

Les résultats obtenus ci-après ont été réalisés dans un mélange acétonitrile-pyridine (45/5). Les autres conditions étant identiques aux conditions générales.

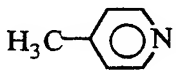
Tableau 715 Electrosynthèse d'organozinciques en milieu acétonitrile-pyridine (V/V = 9/1)

ArX	ArZnX
	80%
	57%
	90%
	80%

L'utilisation du benzonitrile en lieu et place de la pyridine (mélange de 9/1 en volume), conduit également dans les conditions générales à de bons résultats. Notamment, à partir du metabromofluorobenzène, on obtient un rendement de 60%.

**Exemple n°9****1. Autres ligands que la pyridine et le benzonitrile**

En partant de pBr-PhCO<sub>2</sub>Et dans les conditions générales décrites plus haut (conditions A), on a les résultats suivants :

Solvant	Ligand	BrZnPhCO <sub>2</sub> Et
Acétonitrile (45 ml)	Adiponitrile (5 ml)	75 %
Acétonitrile (45 ml)	1,2 -diméthoxyéthane (5 ml)	65 %
acétonitrile (45 ml)	 (5 ml)	50 %

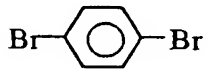
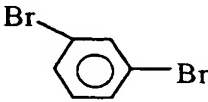
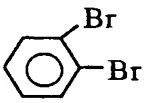
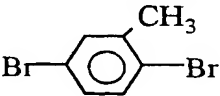
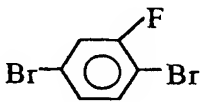
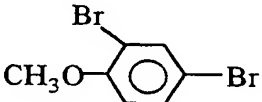
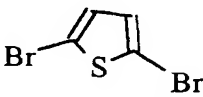
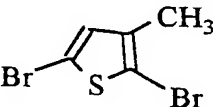


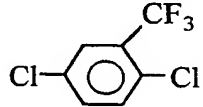
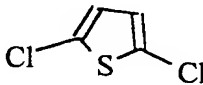
5

**2. Formation de dizinciques aromatiques et hétéroaromatiques à partir de dihalogénures aromatiques (X-Ar-X)**

Conditions générales identiques à conditions A mais :

- le solvant est l'acétonitrile (45 ml)-pyridine (5 ml),
- CoCl<sub>2</sub> 2 millimoles,
- Arrêt de l'électrolyse après passage de 4 Faraday par mole de X-Ar-X (4 heures)

10

X-Ar-X	X-ArZn (%)	XZn-Ar-ZnX (%)
	0	70
	0	51
	0	16
	0	66
	0	65
	0	44
	0	28
	0	28
	38 Pcl-Ph-ZnBr	30
	28	10
	73	19
	26	2

### REVENDECATIONS

1. Utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse électrolytique de composés organozinciques avantageusement aryliques ou vinyliques.  
5
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le cobalt est présent dans l'électrolyte à l'état d'oxydation II.
3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que le  
10 cobalt est présent sous une forme coordonnée.
4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un composé solvant ou solutant présentant un indice donneur élevé.  
15
5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'atome responsable du bon indice donneur est choisi parmi les atomes de la colonne de l'azote.
- 20 6. Utilisation selon les revendications 3 à 5, caractérisée par le fait que la coordination du cobalt est réalisée par un agent coordinant spécifique.
7. Utilisation selon les revendications 3 à 6, caractérisée par le fait que ledit agent coordinant présente des fonctions choisies parmi les fonctions  
25 pyridine, nitrile, phosphine, stibine et imine.
8. Composition à usage électrolytique, caractérisée par le fait qu'elle comporte un sel de cobalt, un sel de zinc, un solvant et un coordinant du cobalt.
- 30 9. Procédé de synthèse par voie électrolytique d'organozinciques, avantageusement aromatiques ou vinyliques, caractérisé par le fait qu'il consiste à soumettre une composition selon la revendication 8 comportant, en outre, un halogénure organique à une électrolyse sur une cathode inerte.
- 35 10. composés organozinciques aromatique comportant directement lié à un atome de carbone  $sp^2$ , avantageusement aromatique, au moins une fonction ou groupe choisi parmi les fonctions anilines au plus mono substituée, un groupement  $SO_2$  et une autre fonction zincique

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/01865

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 March 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cited in the application voir le document en entier -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema 'internationale No

PCT/FR 00/01865

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C25B3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 mars 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande voir le document en entier -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P





# TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS


## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 19 JUL 2001

INTERNATIONAL PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01865	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30/06/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 01/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C25B3/12		
Déposant RHODIA CHIMIE et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li> <li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li> </ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 25/01/2001	Date d'achèvement du présent rapport 17.07.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Brisson, O N° de téléphone +49 89 2399 8449	





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01865

**I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

**Description, pages:**

1-17                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-10                      version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,            feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01865

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

**1. Déclaration**

Nouveauté	Oui : Revendications 1-7, 9-10
	Non : Revendications 8
Activité inventive	Oui : Revendications 1-7, 9-10
	Non : Revendications 8
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-10
	Non : Revendications

**2. Citations et explications  
voir feuille séparée**

**VIII. Observations relatives à la demande internationale**

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :  
**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventiv et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui d cette déclaration**

**1. Etat de l'art disponible**

D1: GOSMINI C ET AL: 'Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis' TETRAHEDRON LETTERS,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 mars 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande

Le document D1 décrit un procédé de préparation de dérivés organozinciques par voie électrochimique.

**2. Nouveauté au sens de l'Article 33(2) PCT**

Le procédé du document D1 diffère de celui qui fait l'objet de la revendication 1 en ce que le document D1 ne mentionne pas l'utilisation de cobalt comme catalyseur. Par conséquent, pour autant qu'elles puissent être comprises (cf §VIII-1), les revendications 1-7 et 9 sont considérées comme nouvelles vis à vis de l'état de l'art cité dans le rapport de recherche international.

Le composé objet de la revendication 10 susceptible d'être obtenu par le procédé selon les revendications 1-7 ou 9 n'est pas décrit dans le document D1. Par conséquent il est également considéré comme nouveau.

La composition spécifique objet de la revendication 8 n'est pas décrite dans l'état de l'art cité dans le rapport de recherche internationale. Cependant, indépendamment de l'utilisation qui peut en être faites (cf. §VIII-2) une simple solution aqueuse de sel de cobalt et de zinc (le coordinant du cobalt étant l'eau elle-même) entre dans la définition de la composition objet de la revendication 8. Une telle solution existe par exemple dans une simple pile électrochimique Cobalt-Zinc et fait donc partie des connaissances de base de l'homme du métier et ne saurait être considérée comme nouvelle.





**3. Activité inventive au sens de l'Article 33(3) PCT**

Le procédé objet des revendications 1-7 et 9 ne peut être déduit de l'enseignement de l'état de l'art disponible, par conséquent, ce procédé est considéré comme impliquant une activité inventive.

Le produit, objet de la revendication 10, susceptible d'être obtenu par le procédé selon les revendications 1-7 et 9 n'est pas non plus connu de l'état de l'art antérieur. Par conséquent, ce produit implique également une activité inventive.

**Concernant le point VIII****Observations relatives à la demande internationale**

1. Les revendications 1-7 revendiquent "l'utilisation du cobalt comme catalyseur dans la synthèse électrochimique de composés organozinciques". L'objet de ces revendications n'est autre qu'un procédé de synthèse électrochimique de composés organozinciques dans lequel le cobalt intervient comme catalyseur. Par conséquent la revendication 9 n'est autre qu'un mode préféré de ce procédé et devrait donc être rédigée comme une revendication dépendante de la revendication 1 (cf. Règle 6.1.a) PCT).

2. La revendication 8 n'est pas claire et ne satisfait pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est demandée est défini par un usage qui peut en être fait. Une telle définition fonctionnelle ne permet pas à l'homme du métier de déterminer quelles sont les caractéristiques techniques nécessaires à la réalisation de la fonction.



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

25 JAN. 2001

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

## AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

RICALENS, François  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
25, Quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

11 janvier 2001 (11.01.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R99079

### AVIS IMPORTANT

Demande internationale no

PCT/FR00/01865

Date du dépôt international (jour/mois/année)

30 juin 2000 (30.06.00)

Date de priorité (jour/mois/année)

01 juillet 1999 (01.07.99)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:

AG,AU,DZ,KP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le

11 janvier 2001 (11.01.01) sous le numéro WO 01/02625

### RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

### RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

no de téléphone (41-22) 338.83.38



Suite du formulaire PCT/IB/308

**AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE  
LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES**

<b>Date d'expédition (jour/mois/année)</b> 11 janvier 2001 (11.01.01)	<b>AVIS IMPORTANT</b>
<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> R99079	<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/01865
<p>Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissement du présent avis, le délai fixé à la règle 46.1 pour le dépôt de modifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et que le Bureau international n'avait pas reçu de modifications ni de déclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas présenter de modifications.</p>	



# TRA DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FR

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE  
LA RECHERCHE INTERNATIONALE

22 NOV 2000

PCT

Destinataire

RICALES, Francois  
Direction de la Prop. Industrielle  
25, quai Paul Doumer  
F-92408 Courbevoie Cedex  
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU  
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
OU DE LA DECLARATION

(règle 44.1 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire  
R99079

Date d'expédition  
(jour/mois/année)

21/11/2000

POUR SUITE A DONNER

voir les paragraphes 1 et 4 ci-après

Demande internationale n°  
PCT/FR 00/ 01865

Date du dépôt international  
(jour/mois/année)

30/06/2000

Déposant

RHODIA CHIMIE

1. ☒ Il est notifié au déposant que le rapport de recherche internationale a été établi et lui est transmis ci-joint.

**Dépôt de modifications et d'une déclaration selon l'article 19 :**

Le déposant peut, s'il le souhaite, modifier les revendications de la demande internationale (voir la règle 46):

**Quand?** Le délai dans lequel les modifications doivent être déposées est de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ; pour plus de précisions, voir cependant les notes figurant sur la feuille d'accompagnement.

**Où?** Directement auprès du Bureau international de l'OMPI  
34, chemin des Colombettes  
1211 Genève 20, Suisse  
n° de télécopieur: (41-22)740.14.35

**Pour des instructions plus détaillées,** voir les notes sur la feuille d'accompagnement.

2. ☐ Il est notifié au déposant qu'il ne sera pas établi de rapport de recherche internationale et la déclaration à cet effet, prévue à l'article 17.2)a), est transmise ci-joint.

3. ☐ **En ce qui concerne la réserve** pouvant être formulée, conformément à la règle 40.2, à l'égard du paiement d'une ou de plusieurs taxes additionnelles, il est notifié au déposant que

☐ la réserve ainsi que la décision y relative ont été transmises au Bureau international en même temps que la requête du déposant tendant à ce que le texte de la réserve et celui de la décision en question soient notifiés aux offices désignés.

☐ la réserve n'a encore fait l'objet d'aucune décision; dès qu'une décision aura été prise, le déposant en sera avisé.

4. **Mesure(s) consécutive(s) :** Il est rappelé au déposant ce qui suit:

Peu après l'expiration d'un délai de **18 mois** à compter de la date de priorité, la demande internationale sera publiée par le Bureau international. Si le déposant souhaite éviter ou différer la publication, il doit faire parvenir au Bureau international une déclaration de retrait de la demande internationale, ou de la revendication de priorité, conformément aux règles 90bis.1 et 90bis.3, respectivement, avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale.

Dans un délai de **19 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit présenter la demande d'examen préliminaire internationale s'il souhaite que l'ouverture de la phase nationale soit reportée à 30 mois à compter de la date de priorité (ou même au-delà dans certains offices).

Dans un délai de **20 mois** à compter de la date de priorité, le déposant doit accomplir les démarches prescrites pour l'ouverture de la phase nationale auprès de tous les offices désignés qui n'ont pas été élus dans la demande d'examen préliminaire internationale ou dans une élection ultérieure avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou qui ne pouvaient pas être élus parce qu'ils ne sont pas liés par le chapitre II.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale



Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Maria Van der Hoeven

LL





## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220

Les présentes notes sont destinées à donner les instructions essentielles concernant le dépôt de modifications selon l'article 19. Les notes sont fondées sur les exigences du Traité de coopération en matière de brevets (PCT), du règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT. En cas de divergence entre les présentes notes et ces exigences, ce sont ces dernières qui priment. Pour de plus amples renseignements, on peut aussi consulter le Guide du déposant du PCT, qui est une publication de l'OMPI.

Dans les présentes notes, les termes "article", "règle" et "instruction" renvoient aux dispositions du traité, de son règlement d'exécution et des instructions administratives du PCT, respectivement.

### INSTRUCTIONS CONCERNANT LES MODIFICATIONS SELON L'ARTICLE 19

Après réception du rapport de recherche internationale, le déposant a la possibilité de modifier une fois les revendications de la demande internationale. On notera cependant que, comme toutes les parties de la demande internationale (revendications, description et dessins) peuvent être modifiées au cours de la procédure d'examen préliminaire international, il n'est généralement pas nécessaire de déposer de modifications des revendications selon l'article 19 sauf, par exemple, au cas où le déposant souhaite que ces dernières soient publiées aux fins d'une protection provisoire ou a une autre raison de modifier les revendications avant la publication internationale. En outre, il convient de rappeler que l'obtention d'une protection provisoire n'est possible que dans certains Etats.

#### Quelles parties de la demande internationale peuvent être modifiées?

Selon l'article 19, les revendications exclusivement.

Durant la phase internationale, les revendications peuvent aussi être modifiées (ou modifiées à nouveau) selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international. La description et les dessins ne peuvent être modifiées que selon l'article 34 auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international.

Lors de l'ouverture de la phase nationale, toutes les parties de la demande internationale peuvent être modifiées selon l'article 28 ou, le cas échéant, selon l'article 41.

#### Quand?

Dans un délai de deux mois à compter de la date de transmission du rapport de recherche internationale ou de 16 mois à compter de la date de priorité, selon l'échéance la plus tardive. Il convient cependant de noter que les modifications seront réputées avoir été reçues en temps voulu si elles parviennent au Bureau international après l'expiration du délai applicable mais avant l'achèvement de la préparation technique de la publication internationale (règle 46.1).

#### Où ne pas déposer les modifications?

Les modifications ne peuvent être déposées qu'auprès du Bureau international; elles ne peuvent être déposées ni auprès de l'office récepteur ni auprès de l'administration chargée de la recherche internationale (règle 46.2).

Lorsqu'une demande d'examen préliminaire international a été/est déposée, voir plus loin.

#### Comment?

Soit en supprimant entièrement une ou plusieurs revendications, soit en ajoutant une ou plusieurs revendications nouvelles ou encore en modifiant le texte d'une ou de plusieurs des revendications telles que déposées.

Une feuille de remplacement doit être remise pour chaque feuille des revendications qui, en raison d'une ou de plusieurs modifications, diffère de la feuille initialement déposée.

Toutes les revendications figurant sur une feuille de remplacement doivent être numérotées en chiffres arabes. Si une revendication est supprimée, il n'est pas obligatoire de renuméroter les autres revendications. Chaque fois que des revendications sont renumérotées, elles doivent l'être de façon continue (instruction 205.b)).

Les modifications doivent être effectuées dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.

#### Quels documents doivent/peuvent accompagner les modifications?

##### Lettre (Instruction 205.b)):

Les modifications doivent être accompagnées d'une lettre.

La lettre ne sera pas publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées. Elle ne doit pas être confondue avec la "déclaration selon l'article 19.1)" (voir plus loin sous "Déclaration selon l'article 19.1)").

La lettre doit être rédigée en anglais ou en français, au choix du déposant. Cependant, si la langue de la demande internationale est l'anglais, la lettre doit être rédigée en anglais; si la langue de la demande internationale est le français, la lettre doit être rédigée en français.



## NOTES RELATIVES AU FORMULAIRE PCT/ISA/220 (suite)

La lettre doit indiquer les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées. Elle doit indiquer en particulier, pour chaque revendication figurant dans la demande internationale (étant entendu que des indications identiques concernant plusieurs revendications peuvent être groupées), si

- i) la revendication n'est pas modifiée;
- ii) la revendication est supprimée;
- iii) la revendication est nouvelle;
- iv) la revendication remplace une ou plusieurs revendications telles que déposées;
- v) la revendication est le résultat de la division d'une revendication telle que déposée.

**Les exemples suivants illustrent la manière dont les modifications doivent être expliquées dans la lettre d'accompagnement:**

1. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 48 et qu'à la suite d'une modification de certaines revendications il s'élève à 51]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées portant les mêmes numéros; revendications 30, 33 et 36 pas modifiées; nouvelles revendications 49 à 51 ajoutées."
2. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 15 et qu'à la suite d'une modification de toutes les revendications il s'élève à 11]:  
"Revendications 1 à 15 remplacées par les revendications modifiées 1 à 11."
3. [Lorsque le nombre des revendications déposées initialement s'élevait à 14 et que les modifications consistent à supprimer certaines revendications et à en ajouter de nouvelles]:  
"Revendications 1 à 6 et 14 pas modifiées; revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées." ou  
"Revendications 7 à 13 supprimées; nouvelles revendications 15, 16 et 17 ajoutées; toutes les autres revendications pas modifiées."
4. [Lorsque plusieurs sortes de modifications sont faites]:  
"Revendications 1-10 pas modifiées; revendications 11 à 13, 18 et 19 supprimées; revendications 14, 15 et 16 remplacées par la revendication modifiée 14; revendication 17 divisée en revendications modifiées 15, 16 et 17; nouvelles revendications 20 et 21 ajoutées."

### "Déclaration selon l'article 19.1)" (Règle 46.4)

Les modifications peuvent être accompagnées d'une déclaration expliquant les modifications et précisant l'incidence que ces dernières peuvent avoir sur la description et sur les dessins (qui ne peuvent pas être modifiés selon l'article 19.1)).

La déclaration sera publiée avec la demande internationale et les revendications modifiées.

**Elle doit être rédigée dans la langue dans laquelle la demande internationale est publiée.**

Elle doit être succincte (ne pas dépasser 500 mots si elle est établie ou traduite en anglais).

Elle ne doit pas être confondue avec la lettre expliquant les différences existant entre les revendications telles que déposées et les revendications telles que modifiées, et ne la remplace pas. Elle doit figurer sur une feuille distincte et doit être munie d'un titre permettant de l'identifier comme telle, constitué de préférence des mots "Déclaration selon l'article 19.1)".

Elle ne doit contenir aucun commentaire dénigrant relatif au rapport de recherche internationale ou à la pertinence des citations que ce dernier contient. Elle ne peut se référer à des citations se rapportant à une revendication donnée et contenues dans le rapport de recherche internationale qu'en relation avec une modification de cette revendication.

### **Conséquence du fait qu'une demande d'examen préliminaire international ait déjà été présentée**

Si, au moment du dépôt de modifications effectuées en vertu de l'article 19, une demande d'examen préliminaire international a déjà été présentée, le déposant doit de préférence, lors du dépôt des modifications auprès du Bureau international, déposer également une copie de ces modifications auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 62.2a), première phrase).

### **Conséquence au regard de la traduction de la demande internationale lors de l'ouverture de la phase nationale**

L'attention du déposant est appelée sur le fait qu'il peut avoir à remettre aux offices désignés ou élus, lors de l'ouverture de la phase nationale, une traduction des revendications telles que modifiées en vertu de l'article 19 au lieu de la traduction des revendications telles que déposées ou en plus de celle-ci.

Pour plus de précisions sur les exigences de chaque office désigné ou élu, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.



# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>R99079</b>	<b>POUR SUITE</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après <b>A DONNER</b>	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 00/ 01865</b>	Date du dépôt international(jour/mois/année) <b>30/06/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>01/07/1999</b>
Déposant  <b>RHODIA CHIMIE</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 00/01865

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C25B3/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 mars 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cité dans la demande voir le document en entier -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No

PCT/FR 00/01865

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GOSMINI C ET AL: "Electrosynthesis of 3-Thienylzinc Bromide from 3-Bromothiophene via a Nickel Catalysis" TETRAHEDRON LETTERS, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, vol. 38, no. 11, 17 March 1997 (1997-03-17), pages 1941-1942, XP004055821 ISSN: 0040-4039 cited in the application voir le document en entier	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FR

PCT

INFORMATIONS RELATIVES AUX  
OFFICES ELUS QUI ONT RECU  
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RICALES, François  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Rhodia Services  
40, rue de la Haie-Coq  
F-93306 Aubervilliers Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 22 mars 2001 (22.03.01)		INFORMATION IMPORTANTE	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079			
Demande internationale no PCT/FR00/01865	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 2000 (30.06.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 01 juillet 1999 (01.07.99)	
Déposant RHODIA CHIMIE etc			

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

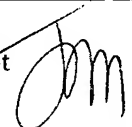
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AG, AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BR, BY, CH, CR, CU, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MW, MX,  
PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus **avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité**. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée **jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité** pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Jocelyne Rey-Millet   no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

AL



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

FR

09 AVR. 2001

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT  
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et  
instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire:

RICALES, François  
Direction de la Propriété  
Industrielle  
Rhodia Services  
40, rue de la Haie-Coq  
F-93306 Aubervilliers Cedex  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 03 avril 2001 (03.04.01)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire R99079	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/01865	Date du dépôt international (jour/mois/année) 30 juin 2000 (30.06.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant    ☐ l'inventeur    ☐ le mandataire    ☐ le représentant commun

Nom et adresse RHODIA CHIMIE 25, Quai Paul Doumer F-92408 Courbevoie Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne    ☐ le nom    ☒ l'adresse    ☐ la nationalité    ☐ le domicile

Nom et adresse RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex FRANCE	Nationalité (nom de l'Etat) FR	Domicile (nom de l'Etat) FR
	no de téléphone	
	no de télécopieur	
	no de téléimprimeur	

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur    ☐ aux offices désignés concernés  
☐ à l'administration chargée de la recherche internationale    ☒ aux offices élus concernés  
☒ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international    ☐ autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Jocelyne Rey-Millet no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---

